

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: 05047508 A

(43) Date of publication of application: 26.02.93

(51) Int. Cl.  
H01C 7/02  
H01C 17/00

(21) Application number: 03224849

(22) Date of filing: 06.08.91

(71) Applicant: MURATA MFG CO LTD

(72) Inventor:  
SANO HARUNOBU  
HAMACHI YUKIO  
SAKABE YUKIO

(54) LAMINATED SEMICONDUCTOR PORCELAIN AND  
MANUFACTURE THEREOF

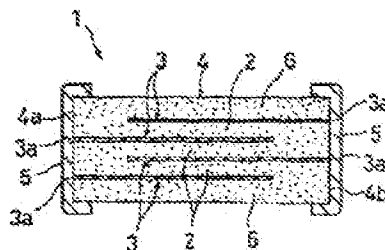
(57) Abstract:

PURPOSE: To provide the title laminated semiconductor porcelain and its manufacturing method in which the cost of material can be cut down, the value of resistance can be reduced, the generation of breakage and cracks during production can be represented and the irregularity of resistance value can also be made small.

CONSTITUTION: The title laminated type semiconductor porcelain 1 is composed of a sintered body 4, which is formed by laminating a plurality of internal electrodes 3 with a semiconductor porcelain layer 2 having positive resistance temperature characteristics and interposed between them, and an external electrode 5 which is formed in such a manner that it is electrically connected to the edge faces 3a of the internal electrodes 3. Nickel or an nickel alloy is used for the internal electrodes 3. Also, when the laminated semiconductor porcelain 1 is manufactured, after a ceramic green sheet 2, to be used for the semiconductor porcelain having positive resistance temperature characteristics, and the paste 3 for the internal electrode, consisting of nickel or a nickel alloy, have been laminated alternately, a sintered body 4 is formed

by integrally firing the laminated body in a reducing atmosphere, and then the calcined body 4 is oxidation-treated again.

COPYRIGHT: (C)1993,JPO&Japio



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平5-47508

(43) 公開日 平成5年(1993)2月26日

(51) Int. Cl.<sup>9</sup>

H01C 7/02

17/00

識別記号

庁内整理番号

7371-5E

A 9058-5E

P I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数2(全5頁)

(21) 出願番号 特願平3-224849

(22) 出願日 平成3年(1991)8月8日

(71) 出願人 000000231

株式会社村田製作所

京都府長岡京市天神二丁目26番10号

(72) 発明者 佐野 晴信

京都府長岡京市天神二丁目26番10号 株式会社村田製作所内

(72) 発明者 坂地 幸生

京都府長岡京市天神二丁目26番10号 株式会社村田製作所内

(72) 発明者 坂部 行雄

京都府長岡京市天神二丁目26番10号 株式会社村田製作所内

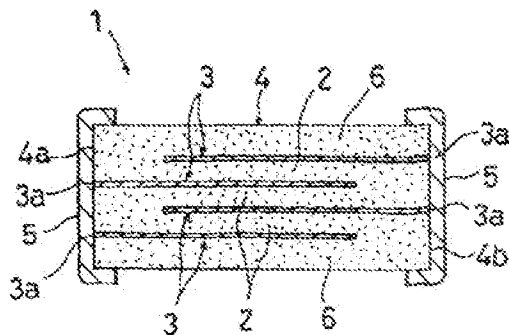
(74) 代理人 弁理士 下市 努

(54) 【発明の名称】 積層型半導体磁器及びその製造方法

(57) 【要約】

【目的】 材料コスト、及び抵抗値を低くでき、かつ製造時の割れやクラックの発生を防止できるとともに、抵抗値のばらつきを小さくできる積層型半導体磁器及びその製造方法を提供する。

【構成】 複数の内部電極3を正の抵抗温度特性を有する半導体磁器層2に介在させて積層してなる焼結体4と、上記内部電極3の一端面3aに電気的に接続されるように形成された外部電極5とを備える積層型半導体磁器1を構成する。そして、上記内部電極3にニッケル、又はニッケル合金を採用する。また、上記積層型半導体磁器1を製造する場合、上記正の抵抗温度特性を有する半導体磁器用セラミックグリーンシート2とニッケル、又はニッケル合金からなる内部電極用ペースト3とを交互に積層した後、該積層体を還元性雰囲気中で一体焼成して焼結体4を形成し、この後該焼結体4を再酸化処理する。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 複数の内部電極を正の抵抗温度特性を有する半導体磁器層に介在させて積層してなる焼結体と、上記内部電極の一端面に電気的に接続されるように形成された外部電極とを備える積層型半導体磁器において、上記内部電極がニッケル、又はニッケル合金からなることを特徴とする積層型半導体磁器。

【請求項2】 正の抵抗温度特性を有する半導体磁器用セラミックグリーンシートとニッケル、又はニッケル合金からなる内部電極用ペーストとを交互に積層して積層体を形成した後、該積層体を還元性雰囲気中で一体焼成して焼結体を形成し、しかる後該焼結体を再酸化処理することを特徴とする積層型半導体磁器の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、電気抵抗値が温度によって変化する正の抵抗温度特性を有する積層型半導体磁器に関し、特に材料コスト、及び抵抗値を低くできるとともに、製造時の割れやクラックの発生を防止でき、さらには抵抗値のばらつきを小さくできるようにした構造及び製造方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 正の抵抗温度特性（PTC）を有するチタン酸バリウム系半導体磁器は、例えば定温度発熱素子、電流制限素子、温度制御素子等として広く使用されている。また、上記半導体磁器においては、その用途を拡大するために低抵抗化が要求されており、このような低抵抗素子として、従来、積層構造の半導体磁器が提案されている。この積層型半導体磁器は、半導体磁器層と内部電極とを交互に積層してなる焼結体の両端面に、上記内部電極に接続される外部電極を形成して構成されている。このような積層型半導体磁器を製造する場合、従来、以下の各方法がある。

① 複数のセラミックグリーンシートの上面に、Pd、Pt等の貴金属材料からなる導電ペーストを印刷して内部電極を形成し、この後内部電極と上記グリーンシートとが交互に重なるよう積層して積層体を形成した後、該積層体を高温焼成して焼結体を得る。

② また、上記各セラミックグリーンシートを焼成して焼結板を形成し、該焼結板の上面に内部電極用の導電ペーストを印刷した後、上記焼結板を重ね、この後熱処理することにより内部電極を焼き付けて焼結板とともに一体化する。

③ さらに、特開昭61-15302号公報には、グリーンシートの上面に、セラミック粉末とカーボン、ワニスとを混合してなるペーストを印刷して内部電極に対応する電極部を形成し、これを積層した後一体焼結して上記電極部にポーラス層を形成し、この焼結体のポーラス層に鉛、錫等の低融点金属からなる卑金属を加圧注入して内部電極を形成する方法がある。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】 ところで、上記従来の各方法により製造された積層型半導体磁器では、以下の問題点がある。上記①の積層体を一体焼結する方法は、高温焼成に対応するために電極材料として耐熱性の高いPd、Pt等の貴金属を使用することから、材料コストが上昇するとともに、貴金属材料と半導体磁器層との界面にショットキーバリアが生じ、この結果抵抗値が増大する。また、上記②の焼成した焼結板に導電ペーストを印刷して内部電極を焼き付ける方法は、積層数を増やすために焼結板の厚さを薄くする場合、導電ペーストの印刷時に割れやクラックが生じ易い。さらに、上記③のポーラス層に卑金属を注入して内部電極を形成する方法は、上記貴金属を使用する場合に比べて材料コストを低減できるとともに、オーミック性接触が得られることから抵抗値を低くすることができる。しかしながら、カーボン、ワニスを焼成させてポーラス層を形成する際に、該ポーラス層の厚さや空隙率が不均一となり易く、均一な内部電極が得られない場合があり、その結果抵抗値にばらつきが生じる。

【0004】 本発明は上記従来の状況に鑑みてなされたもので、上記各製造方法による問題点を解消して材料コスト、及び抵抗値を低くできるとともに、製造時の割れやクラックの発生を防止でき、さらに抵抗値のばらつきを小さくできる積層型半導体磁器及びその製造方法を提供することを目的としている。

## 【0005】

【課題を解決するための手段】 本発明者らは、貴金属に代わる電極用金属材料について検討したところ、半導体磁器の焼成温度より融点が高く、しかも安価でオーミック性接触が得られるものとしてニッケルが選定していることを見出した。またこのニッケルを採用し、これを還元性雰囲気中で一体焼成した後、再酸化処理することによってキュリー点以上の抵抗値が急激に変化することを見出し、本発明を成したものである。そこで請求項1の発明は、複数の内部電極を正の抵抗温度特性を有する半導体磁器層に介在させて積層してなる焼結体と、上記内部電極の一端面に接続されるように形成された外部電極とを備える積層型半導体磁器において、上記内部電極がニッケル、又はニッケル合金からなることを特徴としている。また請求項2の発明は、上記積層型半導体磁器の製造方法であって、正の抵抗温度特性を有する半導体磁器用セラミックグリーンシートとニッケル、又はニッケル合金からなる内部電極用ペーストとを交互に積層して積層体を形成した後、該積層体を還元性雰囲気中で一体焼成して焼結体を形成し、しかる後該焼結体を再酸化処理することを特徴としている。ここで、上記再酸化処理を行う場合は、積層体を焼成する際の焼成雰囲気より高い酸素分圧下で、かつ焼成温度より低い温度で行うのが望ましい。また、上記外部電極は、予め積層体に形成

し、この後一体焼成してもよく、あるいは焼成後の焼結体に形成してもよく、さらには再酸化処理した後に形成してもよい。さらにまた、上記外部電極に採用する金属材料としては、例えば、上記ニッケル、又はニッケル合金、ニッケル、銅又はこれらの合金、ガラスフリットを添加してなる銅、又は銅合金、あるいは銀、パラジウム又はこれらの合金が採用でき、特に限定されるものではない。

【0006】

【作用】請求項1に係る積層型半導体磁器によれば、内部電極にニッケル、あるいはニッケル合金を採用したことで、従来の貴金属に比べて材料をコストを低減できるとともに、半導体磁器層とのオーミック性接触が得られることから抵抗値を低くできる。また、請求項2の発明に係る製造方法では、セラミックグリーンシートと内部電極用ペーストとを積層してなる積層体を一体焼成したので、従来の半導体磁器層を一旦焼成した後内部電極を形成する場合の割れやクラックを回避でき、半導体磁器層の厚さを薄くして積層数を増やすことができる。さらに、上記内部電極を均一に形成できるので、従来のポーラス層に卑金属を注入して内部電極を形成する場合のような抵抗値のばらつきを防止でき、品質に対する信頼性を向上できる。

【0007】

【実施例】以下、図示した実施例にもついで本発明を説明する。図1及び図2は本発明の一実施例による積層型半導体磁器及びその製造方法を説明するための図である。まず、請求項1の発明の一実施例による積層型半導体磁器について説明する。図において、1は本実施例の積層型半導体磁器である。この半導体磁器1は、チタン酸バリウムを主成分とする半導体磁器用セラミックグリーンシート2と内部電極用ペースト3とを交互に積層するとともに、これの上面、下面にダミー用セラミックグリーンシート6を重ねて積層体を形成し、該積層体を一体焼結して焼結体4を形成して構成されている。上記焼結体4の左、右端面4a、4bには上記内部電極3の一端面3aが交互に露出しており、他の端面は積層体の内側に位置して焼結体4内に埋設されている。また、上記焼結体4の左、右端面4a、4bには外部電極が被覆形成されており、該外部電極5は上記内部電極3の一端面3aに電気的に接続されている。

【0008】そして、上記内部電極用ペースト3はニッケル粉末、又はニッケル合金粉末からなる。また、上記焼結体4は、これの積層体を還元性雰囲気中で高温焼成し、この後空気中で再酸化処理を施すことによって形成されたものである。

【0009】次に、上記積層型半導体磁器1の具体的な製造方法について説明する。まず、具体的には、 $(\text{Ba}_{0.95}\text{Sr}_{0.05}\text{Y}_{0.01})\text{TiO}_3$ の組成となるように、 $\text{BaCO}_3$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{SrCO}_3$ 、及び $\text{Y}_2\text{O}_3$ を秤

量し、これに純水及びジルコニアボールとともにポリエチレン製ポットに充填して16時間粉砕混合した。この後、ろ過、乾燥して1100℃で2時間仮焼成し、仮焼成粉を得た。

【0010】上記仮焼成粉に、 $(\text{Ba}_{0.95}\text{Sr}_{0.05}\text{Y}_{0.01})\text{TiO}_3 + 0.002\text{Mn} + 0.012\text{Si}$  (モル比)となるようエチルシリケート $(\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4)$ とマンガンアセチルアセトナト $(\text{Mn}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O})$ を添加する。これにエタノールとトルエンの混合溶液と分散剤を添加し、これをジルコニアボールとともにポリエチレン製ポットに充填して8時間粉砕混合した後、これにポリビニルブチラル系バインダ、及び可塑剤を添加してさらに8時間混合した。これによりセラミックスラリーを準備した。

【0011】次に、上記セラミックスラリーをドクターブレード法によりセラミックグリーンシートを形成し、このグリーンシートを矩形状に打ち抜いて多数の半導体磁器用セラミックグリーンシート2、ダミー用セラミックグリーンシート6を準備した。

【0012】次いで、粒径 $1.0\mu\text{m}$ 程度のニッケル粉末からなる導電ペーストを作成し、このペーストを上記半導体磁器用セラミックグリーンシート2上面に内部電極用ペースト3を印刷した。この場合、上記内部電極用ペースト3の一端面3aのみがセラミックグリーンシート2の外縁に位置し、残りの端面はセラミックグリーンシート2の内側に位置するように形成した。

【0013】次に、図2に示すように、上記セラミックグリーンシート2と内部電極用ペースト3とが交互に重なり、かつ各内部電極用ペースト3の一端面3aがセラミックグリーンシート2の両外縁に交互に位置するよう積層し、さらにこれの上面、下面にダミー用セラミックグリーンシート6を重ねた。次いでこれの厚さ方向に圧力を加えて熱圧着して積層体を形成した。

【0014】そして、上記積層体を $\text{N}_2$ 、雰囲気中で350℃の温度に加熱してバインダを焼成させた後、続いて酸素分圧 $10^{-5} \sim 10^{-12}\text{MPa}$ の $\text{H}_2$ — $\text{N}_2$ 混合ガスを用いた還元性雰囲気中で1320℃で1時間焼成して焼結体4を得た。

【0015】次に、上記焼結体4を再酸化処理した。この場合、上記焼成雰囲気より高い酸素分圧下で、かつ焼成温度より低い温度で行った。

【0016】最後に、上記焼結体4の左、右端面4a、4bに無電解メッキ法によりニッケル電極を形成し、さらにこの電極の表面に銀ペーストを塗布した後、 $\text{N}_2$ 、雰囲気中で600℃の温度で焼き付けて外部電極5を形成した。これにより本実施例の積層型半導体磁器1が製造され、得られた積層型半導体磁器1の外寸寸法は、長さ4.5mm、幅3.2mm、厚み1.2mmであり、半導体磁器層2の厚みは $120\mu\text{m}$ である。また有効半導体磁器層の総数は5である。

【0017】このように本実施例によれば、内部電極3にニッケル金属を採用し、積層体を還元性雰囲気中にて焼成した後、再酸化処理を施したので、従来の内部電極に貴金属を採用した場合に比べて材料コストを低減でき、また半導体磁器層2とのオーミック性接触が得られることから抵抗値を低くできる。また、上記セラミックグリーンシート2と内部電極用ペースト3とを積層した後一体焼成したので、従来のセラミックグリーンシートを一旦焼成して焼結板を形成する場合のような割れやク\*

\*ラックの発生を回避でき、半導体磁器層2の厚さを薄くして積層数を増大することができる。さらに、ニッケル粉末からなる導電ペーストをセラミックグリーンシート2にスクリーン印刷して内部電極3を形成したので、厚さを均一化でき、それだけ抵抗値のばらつきを防止でき、品質に対する信頼性を向上できる。

【0018】

【表1】

No.	再酸化条件	25℃での抵抗値
1	大気中 800℃ 1hr処理	3.2Ω
2	大気中 850℃ 1hr処理	4.5Ω
3	大気中 900℃ 0.5hr処理	9.4Ω
4	P <sub>O<sub>2</sub></sub> = 10 <sup>-2</sup> atm 中 1100℃ 1hr処理	1.0Ω

【0019】表1及び図3は本実施例の効果を確認するためにに行った試験結果を示す。この試験は、本実施例の製造方法により積層型半導体磁器を作成し、これの25℃から200℃までの抵抗値の変化を測定した。また、上記製造工程における再酸化処理の条件を表1に示した。なお、比較するために再酸化処理をしていない試料についても同様の測定を行った。表1からも明らかなように、再酸化処理を行った各本実施例試料 No. 1～No. 4は、25℃の室温における抵抗値はいずれも1.0～9.4Ωと低く、満足できる値が得られている。また、図3からも明らかなように、再酸化処理を行っていない比較試料では、キュリー点温度（約125℃）以上の抵抗値の変化は見られない。これに対して、各本実施例試料 No. 1～No. 4では、キュリー点温度以上の抵抗変化率（ $\rho_{25}/\rho_{25}$ ）の値が急激に高くなっており、実用上必要される値の数倍を超えていることがわかる。

【0020】

【発明の効果】以上のように請求項1の発明に係る積層型半導体磁器によれば、内部電極にニッケル、又はニッケル合金を採用し、また請求項2の発明に係る製造方法によれば、正の抵抗温度特性を有する半導体磁器用セラ

ミックグリーンシートとニッケル、又はニッケル合金からなる内部電極用ペーストとを交互に積層した後、還元性雰囲気中で一体焼成し、この後再酸化処理したので、材料コストを低減できるとともに、抵抗値を低くでき、かつ割れやクラックを防止でき、さらには均一な内部電極を形成でき、ひいては抵抗値のばらつきを解消できる効果がある。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の一実施例による積層型半導体磁器及びその製造方法を説明するための断面図である。

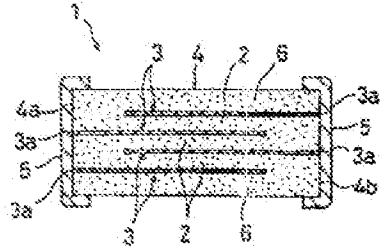
【図2】上記実施例の製造方法を説明するための分解斜視図である。

【図3】上記実施例の積層型半導体磁器の抵抗値と温度との関係（抵抗温度曲線）を示す特性図である。

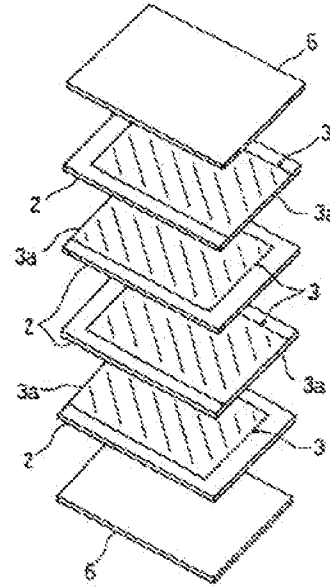
【符号の説明】

- 1 積層型半導体磁器
- 2 半導体磁器層
- 3 内部電極
- 3a 内部電極の一端面
- 4 焼結体
- 5 外部電極

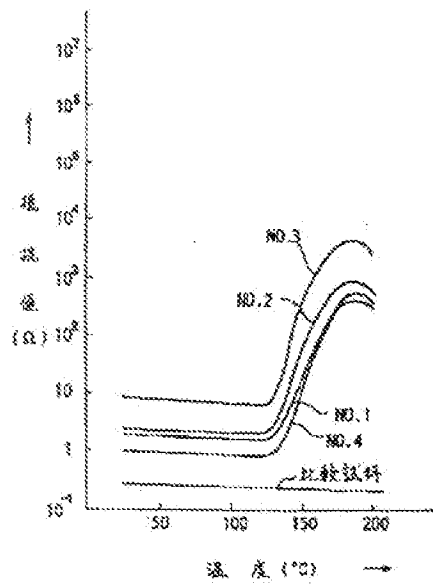
【図1】



【図2】



【図3】



\* NOTICES \*

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

DETAILED DESCRIPTION

---

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Industrial Application] This invention can prevent the crack at the time of manufacture, and generating of a crack, and relates to the structure and the manufacture approach which could be made to make dispersion in resistance small further while an electric resistance value can make especially ingredient cost and resistance low about the laminating mold semi-conductor porcelain which has the forward resistance temperature characteristic which changes with temperature.

[0002]

[Description of the Prior Art] The barium titanate system semi-conductor porcelain which has a forward resistance temperature characteristic (PTC) is widely used for example, whenever [ constant temperature ] as the component for generation of heat, the component for current limiting, a temperature control component, etc. Moreover, in the above-mentioned semi-conductor porcelain, in order to expand the application, low resistance-ization is demanded, and the semi-conductor porcelain of a laminated structure is conventionally proposed as such a low resistance element. This laminating mold semi-conductor porcelain forms the external electrode connected to the above-mentioned internal electrode in the both-ends side of the sintered compact which comes to carry out the laminating of a semi-conductor porcelain layer and the internal electrode by turns, and is constituted. When manufacturing such laminating mold semi-conductor porcelain, there are the following all directions methods conventionally.

\*\* Carry out elevated-temperature baking of this layered product, and obtain a sintered compact, after printing the conductive paste which consists of noble-metals ingredients, such as Pd and Pt, forming an internal electrode, carrying out a laminating to the top face of two or more ceramic green sheets and forming a layered product in it so that an internal electrode and the above-mentioned green sheet may lap by turns after this.

\*\* After calcinating each above-mentioned ceramic green sheet, forming a sintering plate again and printing the conductive paste for internal electrodes on the top face of this sintering

plate, pile up the above-mentioned sintering plate, and by [ this ] carrying out a postheat treatment, it can be burned and unify an internal electrode with a sintering plate.

\*\* There is the approach of really sintering and forming a porous layer in the above-mentioned polar zone, after printing the paste which comes to mix ceramic powder, and carbon and a varnish on the top face of a green sheet, forming the polar zone corresponding to an internal electrode in it and carrying out the laminating of this to JP,61-15302,A further on it, and carrying out pressurization impregnation of the base metal which becomes the porous layer of this sintered compact from low-melt point metals, such as lead and tin, and forming an internal electrode.

[0003]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] By the way, there are the following troubles with the laminating mold semi-conductor porcelain manufactured by the conventional describing [ above ] all directions method. Since the approach of really sintering the layered product of the above-mentioned \*\* corresponds to elevated-temperature baking and noble metals, such as heat-resistant high Pd and Pt, are used as an electrode material, while ingredient cost goes up, the shot key barrier arises in the interface of a noble-metals ingredient and a semi-conductor porcelain layer, and, as a result, resistance increases. Moreover, in order to increase the number of laminatings, when making thickness of a sintering plate thin, a crack and a crack tend to produce the approach which prints conductive paste to the sintering plate which the above-mentioned \*\* calcinated, and can be burned on it in an internal electrode at the time of printing of conductive paste. Furthermore, since ohmic nature contact is acquired, the approach of injecting base metal into the porous layer of the above-mentioned \*\*, and forming an internal electrode can make resistance low, while being able to reduce ingredient cost compared with the case where the above-mentioned noble metals are used. However, in case carbon and a varnish are burned and a porous layer is formed, the thickness and voidage of this porous layer tend to become uneven, a uniform internal electrode may not be obtained, and, as a result, dispersion arises in resistance.

[0004] While this invention was made in view of the above-mentioned conventional situation, cancels the trouble by each above-mentioned manufacture approach and can make ingredient cost and resistance low, the crack at the time of manufacture and generating of a crack can be prevented, and it aims at offering the laminating mold semi-conductor porcelain which can make dispersion in resistance small further, and its manufacture approach.

[0005]

[Means for Solving the Problem] the electrode which these artificers replace with noble metals -- public funds -- the melting point was higher than the burning temperature of \*\*, alias \*\*\*\*\*, and semi-conductor porcelain, about the group



ingredient, and moreover, it was cheap and found out that nickel was suitable as that from which ohmic nature contact is acquired. Moreover, after adopting this nickel and really calcinating this by the reducing atmosphere, a header and this invention are accomplished for the resistance more than the Curie point changing rapidly by carrying out reoxidation processing. Then, invention of claim 1 is characterized by the above-mentioned internal electrode consisting of nickel or a nickel alloy in laminating mold semi-conductor porcelain equipped with the sintered compact which the semi-conductor porcelain layer which has a forward resistance temperature characteristic is made to intervene, and comes to carry out the laminating of two or more internal electrodes, and the external electrode formed so that it might connect with the end side of the above-mentioned internal electrode. Moreover, invention of claim 2 is the manufacture approach of the above-mentioned laminating mold semi-conductor porcelain, after it carries out the laminating of the paste for internal electrodes which consists of the ceramic green sheet for semi-conductor porcelain which has a forward resistance temperature characteristic, nickel, or a nickel alloy by turns and forms a layered product, it really calcinates this layered product in a reducing atmosphere, forms a sintered compact, and is characterized by carrying out reoxidation processing of this sintered compact after an appropriate time. Here, when performing the above-mentioned reoxidation processing, it is under oxygen tension higher than the firing environments at the time of calcinating a layered product, and it is desirable to carry out at temperature lower than burning temperature. Moreover, the above-mentioned external electrode may be beforehand formed in a layered product, and may really be calcinated after this, or may be formed in the sintered compact after baking, and after carrying out reoxidation processing further, it may be formed. As a metallic material adopted as the above-mentioned external electrode, the above-mentioned nickel or a nickel alloy, nickel, copper or these alloys, the copper that comes to add a glass frit, a copper alloy or silver, palladium, or these alloys can be adopted, and it is not limited especially further again, for example.

[0006]

[Function] According to the laminating mold semi-conductor porcelain concerning claim 1, since nickel or a nickel alloy was adopted as the internal electrode, while being able to reduce cost for an ingredient compared with the conventional noble metals, since ohmic nature contact in a semi-conductor porcelain layer is acquired, resistance can be made low. Moreover, by the manufacture approach concerning invention of claim 2, since the layered product which comes to carry out the laminating of a ceramic green sheet and the paste for internal electrodes was really calcinated, once calcinating the conventional semi-conductor porcelain layer, the crack and crack in the case of forming an internal electrode can be avoided, thickness of a

semi-conductor porcelain layer can be made thin, and the number of laminatings can be increased. Furthermore, since the above-mentioned internal electrode can be formed in homogeneity, dispersion in resistance like [ in the case of injecting base metal into the conventional porous layer, and forming an internal electrode ] can be prevented, and the dependability over quality can be improved.

[0007]

[Example] Hereafter, this invention is explained based on the illustrated example. Drawing 1 and drawing 2 are drawings for explaining the laminating mold semi-conductor porcelain by one example and its manufacture approach of this invention. First, the laminating mold semi-conductor porcelain by one example of invention of claim 1 is explained. In drawing, 1 is the laminating mold semi-conductor porcelain of this example. A layered product is formed in the top face of this, and an inferior surface of tongue for the ceramic green sheet 6 for dummies in piles, and this semi-conductor porcelain 1 really sinters this layered product, it forms a sintered compact 4 and is constituted while carrying out the laminating of the ceramic green sheet 2 for semi-conductor porcelain and the paste 3 for internal electrodes which use barium titanate as a principal component by turns. Left of the above-mentioned sintered compact 4, End side 3a of the above-mentioned internal electrode 3 is exposed to the right end sides 4a and 4b by turns, and other end faces are located inside a layered product, and are laid underground in the sintered compact 4. Moreover, left of the above-mentioned sintered compact 4, Covering formation of the external electrode is carried out in the right end sides 4a and 4b, and this external electrode 5 is electrically connected to end side 3a of the above-mentioned internal electrode 3.

[0008] And the above-mentioned paste 3 for internal electrodes consists of nickel powder or nickel alloy powder. Moreover, the above-mentioned sintered compact 4 carries out elevated-temperature baking of the layered product of this in a reducing atmosphere, and is formed by performing reoxidation processing in air after this.

[0009] Next, the concrete manufacture approach of the above-mentioned laminating mold semi-conductor porcelain 1 is explained. First, specifically, it is  $\text{TiO}(\text{Ba}_{0.946}\text{Sr}_{0.054}\text{Y}_{0.04})_3$ . Weighing capacity of  $\text{BaCO}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{SrCO}_3$ , and  $\text{Y}_2\text{O}_3$  was carried out, the pot made from polyethylene was filled up with pure water and a zirconia ball at this, and grinding mixing was carried out for 16 hours so that it might be formed. Then, filtration, It dried, temporary baking was carried out at 1100 degrees C for 2 hours, and temporary baking powder was obtained.

[0010] They are ethyl silicate ( $\text{Si}_4(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ ) and manganese acetylacetonate ( $\text{Mn}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2$  and  $2\text{H}_2\text{O}$ ) so that it may become the above-mentioned temporary baking powder with  $\text{TiO}(\text{Ba}_{0.946}\text{Sr}_{0.054}\text{Y}_{0.04})_3 + 0.002\text{Mn} + 0.012\text{Si}$  (mole ratio). It adds. The mixed solution and dispersant of ethanol and toluene were added to this, and after filling up the pot made from polyethylene with

this with the zirconia ball and carrying out grinding mixing for 8 hours, the polyvinyl-butyril system binder and the plasticizer were added to this, and it mixed to it for further 8 hours. This prepared the ceramic slurry.

[0011] Next, the ceramic green sheet was formed for the above-mentioned ceramic slurry with the doctor blade method, this green sheet was pierced in the shape of a rectangle, and many ceramic green sheets 2 for semi-conductor porcelain and the ceramic green sheet 6 for dummies were prepared.

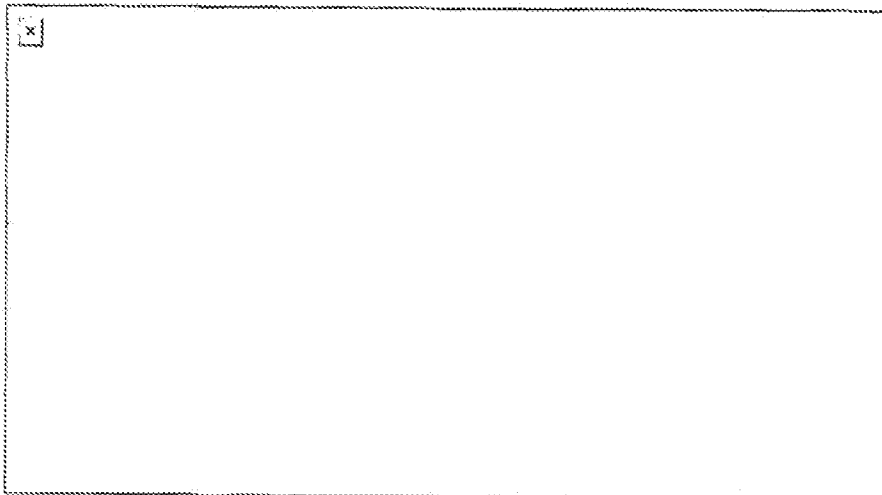
[0012] Subsequently, particle size 1.0  $\mu\text{m}$  The conductive paste which consists of nickel powder of extent was created, and the paste 3 for internal electrodes was printed for this paste on the ceramic green sheet 2 above-mentioned top face for semi-conductor porcelain. In this case, only end side 3a of the above-mentioned paste 3 for internal electrodes was located in the rim of the ceramic green sheet 2, and the remaining end face was formed so that it might be located inside the ceramic green sheet 2.

[0013] Next, as shown in drawing 2, the laminating was carried out so that the above-mentioned ceramic green sheet 2 and the paste 3 for internal electrodes might lap by turns and end side 3a of each paste 3 for internal electrodes might be located in both the rims of the ceramic green sheet 2 by turns, and the ceramic green sheet 6 for dummies was further put on the top face of this, and the inferior surface of tongue. Subsequently, thermocompression bonding of the pressure was applied and carried out in the thickness direction of this, and the layered product was formed in it.

[0014] And it is the above-mentioned layered product N2 After heating to the temperature of 350 \*\* and burning a binder in an ambient atmosphere, it is  $\text{H}_2\text{-N}_2$  of oxygen tension  $10^{-9}$  -  $10^{-12}$  MPa continuously. In the reducing atmosphere using mixed gas, it calcinated at 1320 degrees C for 1 hour, and the sintered compact 4 was obtained.

[0015] Next, reoxidation processing of the above-mentioned sintered compact 4 was carried out. In this case, it is under oxygen tension higher than the above-mentioned firing environments, and carried out at temperature lower than burning temperature.

[0016] To the last, it is the left of the above-mentioned sintered compact 4, N2 after forming a nickel electrode in the right end sides 4a and 4b by the electroless deposition method and applying a silver paste to the front face of this electrode further In the ambient atmosphere, it could be burned at the temperature of 600 \*\*, and the external electrode 5 was formed. the dimension of the laminating mold semi-conductor porcelain 1 which the laminating mold semi-conductor porcelain 1 of this example was manufactured by this, and was obtained -- die length of 4.5mm, and width of face 3.2mm and thickness 1.2mm -- it is -- thickness of the semi-conductor porcelain layer 2 120 micrometers it is . Moreover, the total of an effective semi-conductor porcelain layer is 5.



[0017] Thus, since according to this example reoxidation processing was performed after adopting the nickel metal as the internal electrode 3 and calcinating a layered product in a reducing atmosphere, cost can be reduced and ohmic nature contact in the semi-conductor porcelain layer 2 is acquired in an ingredient compared with the case where noble metals are adopted as the conventional internal electrode, resistance can be made low. Moreover, since it really calcinated after carrying out the laminating of the above-mentioned ceramic green sheet 2 and the paste 3 for internal electrodes, generating of a crack like [ in the case of once calcinating the conventional ceramic green sheet and forming a sintering plate ] or a crack can be avoided, thickness of the semi-conductor porcelain layer 2 can be made thin, and the number of laminatings can be increased. Furthermore, since the conductive paste which consists of nickel powder was screen-stenciled to the ceramic green sheet 2 and the internal electrode 3 was formed, thickness can be equalized, dispersion in resistance can be prevented so much, and the dependability over quality can be improved.

[0018]

[Table 1]

[0019] Table 1 and drawing 3 show the test result which checks the effectiveness of this example and which went to accumulate. This trial created laminating mold semi-conductor porcelain by the manufacture approach of this example, and measured the resistance value change from 25 degrees C to 200 \*\* of this. Moreover, the conditions of the reoxidation processing in the above-mentioned production process were shown in Table 1. In addition, in order to compare, measurement with the same said of the sample which has not carried out reoxidation processing was performed. Each this example sample which performed reoxidation processing so that clearly also from Table 1 For No.1- No.4, each resistance in the room temperature of 25 degrees C is 1.0-9.4. With omega, it is low and the satisfying value is acquired. Moreover, at the comparison sample which omits reoxidation processing so that clearly also from drawing 3 , it is Curie

point temperature (about 125 \*\*). The above resistance value change is not seen. On the other hand, each this example sample In No.1- No.4, it turns out that the value of the resistance rate of change ( $\rho_{\max}/\rho_{25}$ ) beyond Curie point temperature is high rapidly, and it is over hundreds of the value by which the need is carried out practically.

[0020]

[Effect of the Invention] According to the manufacture approach which adopts nickel or a nickel alloy as an internal electrode, and starts invention of claim 2, according to the laminating mold semi-conductor porcelain applied to invention of claim 1 as mentioned above Since it really calcinated and reoxidation processing was carried out after this in the reducing atmosphere after carrying out the laminating of the paste for internal electrodes which consists of the ceramic green sheet for semi-conductor porcelain which has a forward resistance temperature characteristic, nickel, or a nickel alloy by turns While being able to reduce ingredient cost, there is effectiveness which resistance can be made low, and can prevent a crack and a crack, and can form a still more uniform internal electrode, as a result can cancel dispersion in resistance.

---

[Translation done.]

\* NOTICES \*

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

CLAIMS

---

[Claim(s)]

[Claim 1] Laminating mold semi-conductor porcelain characterized by the above-mentioned internal electrode consisting of nickel or a nickel alloy in laminating mold semi-conductor porcelain equipped with the sintered compact which the semi-conductor porcelain layer which has a forward resistance temperature characteristic is made to intervene, and comes to carry out the laminating of two or more internal electrodes, and the external electrode formed so that it might connect with the end side of the above-mentioned internal electrode electrically.

[Claim 2] The manufacture approach of the laminating mold semi-conductor porcelain characterized by really calcinating this layered product in a reducing atmosphere, forming a sintered compact, and carrying out reoxidation processing of this sintered compact after an appropriate time after carrying out the laminating of the paste for internal electrodes which consists of the ceramic green sheet for semi-conductor porcelain which has a forward resistance temperature characteristic, nickel, or a nickel alloy by turns and forming a layered product.

---

[Translation done.]